

5-82387

**PURPOSE:** To provide the manufacturing method of a large-capacity and high-reliability laminated ceramic capacitor by a method wherein copper whose cost is low is used as an internal-electrode material.

**CONSTITUTION:** A plurality of sheets of dielectric ceramics 2 and internal electrodes 1 are laminated; they are baked collectively. Thereby, a ceramic sintered body is formed. A lead-based dielectric material is used for the ceramic 2; copper oxide is used for the internal electrodes 1. A binder in a raw unit is removed in the air; after that, a reduction treatment is executed in a reducing gas. After that, a heat-treatment process is executed in an atmosphere where the internal electrodes are not oxidized and a dielectric is oxidized again. Then, a baking treatment is executed.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-82387

(43)公開日 平成5年(1993)4月2日

(51)Int.Cl. <sup>3</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 C 4/12	3 6 4	7135-5E		
4/30	3 1 1 Z	8019-5E		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-239397

(22)出願日 平成3年(1991)9月19日

(71)出願人 000006231

株式会社村田製作所  
京都府長岡京市天神二丁目26番10号(72)発明者 柴田 将充  
京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式  
会社村田製作所内(72)発明者 大森 長門  
京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式  
会社村田製作所内(72)発明者 浜地 幸生  
京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式  
会社村田製作所内

(74)代理人 弁理士 森下 武一

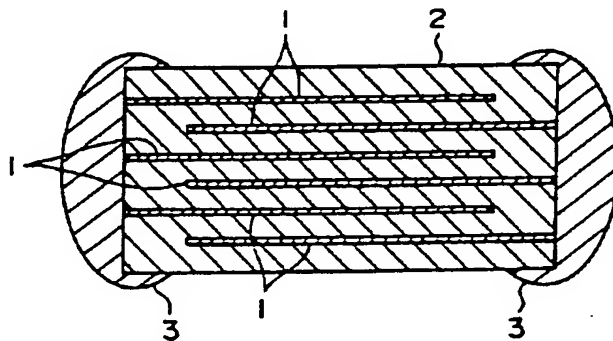
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 積層セラミックコンデンサの製造方法

(57)【要約】

【目的】 内部電極材料として安価な銅を使用して大容量で信頼性の高い積層セラミックコンデンサの製造方法を提供すること。

【構成】 誘電体セラミック2と内部電極1は複数枚のものが積層され、一体焼成してセラミック焼結体とされる。セラミック2としては鉛系誘電体材料が用いられ、内部電極1としては酸化銅が用いられている。生ユニットを空气中で脱バインダーした後、還元性ガス中で還元処理を行う。その後、内部電極が酸化せず、誘電体が再酸化する雰囲気中での熱処理工程を経て焼成処理を行う。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 銅あるいは銅合金を内部電極とする積層セラミックコンデンサの製造方法において、バインダー成分を除去した後に誘電体と内部電極を共に還元させる工程と、前記還元工程の後に、内部電極が酸化せず、誘電体が酸化する雰囲気中で前記誘電体と内部電極を焼成する工程と、を備えたことを特徴とする積層セラミックコンデンサの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、内部電極とセラミックグリーンシートを重ね合わせて一体焼成する積層セラミックコンデンサの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 通常、積層セラミックコンデンサは、誘電体セラミックと内部電極とを所定枚数互いに積層し、両端部に一对の外部電極を設けた構成を有している。上下に対向する内部電極間に静電容量が発生し、この静電容量は外部電極から取り出される。

【0003】 このような積層セラミックコンデンサの製造工程において、誘電体材料として従来から用いられてきたチタン酸バリウム系のセラミックは、1250～1400℃の焼成温度が必要であった。そのため、この誘電体材料を用いた積層セラミックコンデンサの内部電極には、誘電体セラミックが焼結する温度以上の融点を持った白金、パラジウム等の高価な貴金属を用いざるを得なかった。

【0004】 しかし、最近では、小型でありながら大容量を有し、かつ、内部電極にかかるコストを下げるため、チタン酸バリウム系よりも誘電率が高く、また、1000℃以下の低温で焼成可能である鉛複合ペロブスカイトを主成分とする、いわゆる鉛系の誘電体材料を用いると共に、内部電極に銅あるいは銅合金を用いた積層セラミックコンデンサが提案されている。

【0005】 さらに、銅は、一般に1000℃程度の低温焼成の積層セラミックコンデンサの内部電極として用いられる銀/パラジウム合金に比べて電気抵抗が低いため、これを内部電極に用いることにより、等価直列抵抗の低い積層セラミックコンデンサを得ることができる。一方、製造方法の面では、内部電極は、一般に前記金属をペースト化したものを、所定のパターンにスクリーン印刷することにより形成されてきた。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、金属ペーストの原料として銅を用いた場合、脱バインダー工程をバインダーの分解が進むような高酸素分圧下で行うと、銅が酸化膨張するため、特にデラミネーションやクラックを生じやすい。この酸化膨張の際に誘電体セラミ

ックに与える応力の大きさは、誘電体セラミックの厚みに対して内部電極の厚みが大きい場合に特に問題となる。

【0007】 そこで、内部電極パターンの印刷を酸化銅を原料としたペーストを用いて行い、脱バインダー時に内部電極の酸化膨張が起こらないようにする方法が提案されている。この場合、脱バインダー後に、内部電極を酸化銅から金属銅に還元することが必要になるが、その処理が不十分であると、内部電極の一部が酸化銅のまま残り、それが焼成中に誘電体セラミックに拡散して、誘電体セラミックの絶縁抵抗を低くすることになる。即ち、誘電体セラミックをできるだけ還元させず、内部電極のみ還元させようとするような問題が起こりやすい。

【0008】 本発明は、このような状況に鑑みてなされたもので、銅あるいは銅合金を内部電極とし、かつ誘電体セラミック層の厚みが薄くなっても前述の問題点が発生することのない積層セラミックコンデンサの製造方法を提供するものである。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】 以上の課題を解決するため、本発明の要旨とするところは、銅あるいは銅合金を内部電極とする積層セラミックコンデンサの製造方法において、バインダー成分を除去した後に誘電体と内部電極を共に還元させ、その後、内部電極が酸化せず、誘電体が酸化する雰囲気中で前記誘電体と内部電極を焼成することを特徴とする。

## 【0010】

【作用】 以上の製造方法において、生ユニット状態の内部電極材料として酸化銅を含んでいても、脱バインダー時に内部電極の酸化膨張が起こらず、誘電体セラミックを薄層化してもデラミネーションやクラックの発生を抑えることができる。初期状態が酸化銅である内部電極を用いる際には、脱バインダー後に内部電極の還元処理が必要になるが、本発明では従来方法と異なり誘電体をも還元してしまうような強還元条件で内部電極の還元処理を行うため、銅-酸化銅、鉛-酸化鉛の平衡酸素分圧から考えて、酸化銅は完全に金属銅に還元される。

【0011】 ここで、焼成中の内部電極からの銅の拡散は、その蒸気圧等から考えて酸化銅の状態での気相拡散と液相拡散によると考えられ、前記還元処理を行うことによって、内部電極からの銅の拡散を抑えることができる。銅を内部電極とする積層セラミックコンデンサの誘電体の絶縁抵抗の低下は、この酸化銅の拡散が原因となっているため、本製造方法の如く酸化銅の拡散を抑えることで、誘電体の絶縁抵抗の低下は起こらない。

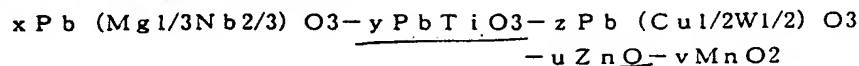
【0012】 また、本製造方法では還元処理後に誘電体の再酸化処理を行うことで、誘電体セラミックの焼成過程における、誘電体の還元により生成した金属鉛と金属銅との反応を抑えている。従って、低融点の鉛が銅中に

固溶することがないため、焼成中に内部電極が端面から外部に流出するなどの不都合が起こらず、均質な内部電極を得ることができる。

【0013】以上のことから、誘電体セラミックの薄膜化が可能となり、大容量でありながら信頼性が高く、かつ、安価な積層セラミックコンデンサを得ることができる。

【0014】

【実施例】以下、本発明に係る積層セラミックコンデンサの製造方法の実施例を図面を参照しつつ詳細に説明する。図1において、積層セラミックコンデンサは、複数の誘電体セラミック2と、この誘電体セラミック2を介して互いに積層された状態で配置された静電容量を形成するための複数の内部電極1と、内部電極1の所定のものに接続された静電容量取り出しのための一対の外部電極3とから構成されている。誘電体セラミック2と



$$0.900 \leq x \leq 0.950$$

$$0.040 \leq y \leq 0.080$$

$$0.010 \leq z \leq 0.030 \quad (x+y+z=1)$$

$$0 < u \leq 0.060$$

$$0 < v \leq 0.020 \quad (u, v \text{ は重量比})$$

なる組成物に、焼結を促進する副成分として、



で表され、 $x, y, z, w$  がそれぞれ

$$7.0 \leq x \leq 8.0$$

$$41.5 \leq y \leq 43.0$$

$$20.5 \leq z \leq 22.5$$

$$28.0 \leq w \leq 30.0$$

$$(x+y+z+w=1)$$

なる組成物であるガラスを添加したものを用いた。

【0016】これに有機溶媒を加え、ボールミルで16時間粉碎、混合後、ポリビニルブチラール系のバインダー及び可塑剤を加えてさらに16時間混合して誘電体セラミックのスラリーを得た。このスラリーをドクターブレード法により、ポリエチレンテレフタレート等からなる厚さ50 $\mu$ mのキャリアフィルム上にシート状に成形して誘電体セラミックのグリーンシートを得た。

【0017】この誘電体グリーンシートを所定の大きさに打ち抜き、その上に酸化銅粉末を用いた内部電極ペーストを所定の電極パターンに印刷した。内部電極を印刷した誘電体グリーンシートを所定の枚数積み重ね、ユニットに強度を持たせるために印刷を行っていないダミー

としては誘電率が高く低温焼成可能な鉛系誘電体材料が用いられている。内部電極1としては安価な卑金属であり、電気電導度が高く、また高温での耐酸化性の強い酸化銅が用いられている。外部電極3の材料としては、ニッケルもしくは銅、またはこれらの合金、ガラスフリットを添加した銅、または銅合金、銀、パラジウム、銀-パラジウム合金等が挙げられるが積層セラミックコンデンサの使用用途等により適宜な材料を用いることができる。

【0015】ここで、各材料の具体例とコンデンサの製造工程について詳述する。具体的には誘電体粉末として、1000℃以下で焼成することの可能な、鉛複合ペロブスカイトを主成分とする誘電体セラミック組成物を準備した。この誘電体セラミック組成物としては、電気的特性を発現する主成分として、

のグリーンシートを適宜積み重ねた後、70℃で熱圧着した。得られた圧着体を所定の大きさに切断して、積層セラミックコンデンサの生ユニットを得た。

【0018】得られた生ユニットを空気中で450℃、10時間保持することで脱バインダーした後、H<sub>2</sub>ガス中で350℃、4時間保持して内部電極の還元処理を行った。還元後のユニットを、N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>の混合ガスを用いて、内部電極が酸化しない還元性雰囲気中に調節した内径10cmの管状炉に入れて、1000℃で2時間保持して焼成し、積層セラミックコンデンサを得た。

【0019】その際、予め800℃までの温度域において内部電極の銅が酸化せず、誘電体のみ再酸化されるようなO<sub>2</sub>ガスの導入量を実験的に求めておき、前記焼成中にも800℃までの温度域においてO<sub>2</sub>ガスを前記の量だけ導入し、誘電体の再酸化を行った。本実施例では、0～800℃の温度範囲において、200リットル/時間のN<sub>2</sub>ガスに加えて、10cc/時間のO<sub>2</sub>を導入した。

【0020】得られた積層セラミックコンデンサの試料について、25℃、1kHz、1Vrmsでの比誘電率( $\epsilon_r$ )と誘電損失(DF)及び絶縁抵抗(IR)を測定した。以上の試験による測定結果は以下の第1表の通りである。

【0021】

【表1】

第1表(実施例)

電気的特性(積層数50、誘電体厚さ10 $\mu$ m)			
静電容量	誘電損失	比誘電率	絶縁抵抗
C( $\mu$ F)	DF(%)	$\epsilon_r$	CR積( $\Omega \cdot F$ )
7.20	1.5	21500	37000
脱バインダー後のデラミネーション発生		100個中0個	
焼成後のデラミネーション発生		100個中0個	

【0022】また、比較例として、前述の誘電体グリーンシート上に金属銅粉末を用いた内部電極ペーストにより内部電極パターンを印刷して積層セラミックコンデンサの生ユニットを作製し、脱バインダーを行い、還元処

理及び再酸化処理を行わずに焼成した後、同様に電気的特性の測定を行った。その結果を以下の第2表に示す。

【0023】

【表2】

第2表(比較例)

電気的特性(積層数20、誘電体厚さ10 $\mu$ m)			
静電容量	誘電損失	比誘電率	絶縁抵抗
C( $\mu$ F)	DF(%)	$\epsilon_r$	CR積( $\Omega \cdot F$ )
2.65	1.7	22000	9000
脱バインダー後のデラミネーション発生		100個中68個	
焼成後のデラミネーション発生		32個中10個	

【0024】前記第1表、第2表からわかるように、本実施例の積層セラミックコンデンサは、従来の内部電極を金属銅ペーストのスクリーン印刷により形成する方法で製造された積層セラミックコンデンサと比較して、遜色のない比誘電率及び高い絶縁抵抗を有する。また、金属銅ペーストのスクリーン印刷により内部電極を形成した積層セラミックコンデンサでは、脱バインダー時に銅の酸化膨張によるデラミネーションやクラックの発生が起こったが、本実施例の積層セラミックコンデンサでは、脱バインダー時の銅電極の酸化膨張によるデラミネーションやクラックの発生は見られなかった。

【0025】さらに、いまひとつの比較例として、誘電体グリーンシート上に酸化銅粉末を用いた内部電極ペーストにより内部電極パターンを印刷して積層セラミックコンデンサの生ユニットを作製し、実施例と同様の脱バインダーと内部電極の還元処理を行い、誘電体の再酸化処理をせずにそのまま焼成した。この場合、1000℃焼成の後にも積層セラミックコンデンサとして良好な焼結体は得られず、誘電体は黒色を呈して還元された状態であることを示しており、また還元した鉛と内部電極の銅が反応したために生じる内部電極の溶解が発生し、電気的特性を測定することができなかった。

【0026】なお、本発明に係る積層セラミックコンデンサの製造方法は、前記実施例に限定されるものではない。

く、その要旨の範囲内で種々に変更可能である。例えば、内部電極として金属銅ペーストを用い、内部電極ペーストを印刷した誘電体グリーンシートを積み重ねて積層セラミックコンデンサの生ユニットを準備し、これを脱バインダーして内部電極の銅を僅かに酸化したものについても、この方法を実施することにより、同様の効果が得られる。

【0027】

【発明の効果】以上の説明で明らかなように、本発明によれば、バインダー成分を除去した後に誘電体と内部電極を共に還元させ、その後に内部電極が酸化せず、誘電体が酸化する雰囲気中で熱処理する工程を経て誘電体と内部電極を焼成するようにしたため、誘電体を薄層化してもデラミネーションやクラックの発生がなく、内部電極の誘電体への拡散を抑えて高抵抗、高容量の信頼性の高い積層セラミックコンデンサを得ることができる。

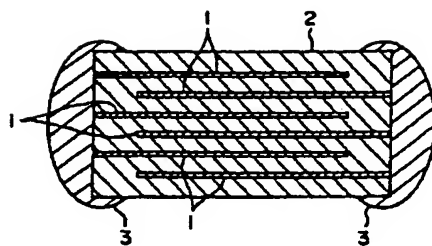
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例によって得られた積層セラミックコンデンサを示す断面図。

【符号の説明】

- 1…内部電極
- 2…誘電体セラミック
- 3…外部電極

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 坂部 行雄  
京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式  
会社村田製作所内